

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11067209  
PUBLICATION DATE : 09-03-99

APPLICATION DATE : 27-08-97  
APPLICATION NUMBER : 09247779

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NISHIO KOJI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent charge/discharge cycle characteristics and high storage characteristics by arranging a positive electrode using composite particles comprising a base particle and its covering layer as a positive electrode active material, a negative electrode using a material capable of electrochemically absorbing/releasing lithium ions or a lithium metal as a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte, and forming the base particle and the covering layer each with the specified composite oxide.

SOLUTION: A base particle is a composite oxide represented by formula,  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}$ , [wherein  $\text{M}^1$  is at least one element selected from the group comprising B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W,  $0 < a < 1.2$ ,  $0.1 \leq b < 0.5$ ,  $0.05 \leq c < 0.4$ ,  $0 \leq d < 0.4$ ,  $0.15 \leq b+c+d < 0.7$ ]. The covering layer is a composite oxide represented by formula,  $\text{Li}_e\text{Co}_{1-f}\text{M}^2_f\text{O}_2$ , [wherein  $\text{M}^2$  is at least one element selected from the group comprising Mn, B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W,  $0 < e < 1.2$ ,  $0 \leq f < 0.5$ ].

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67209

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40

C  
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-247779

(22)出願日

平成9年(1997)8月27日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題解決手段】充放電に対する構造安定性が良い特定の組成の複合酸化物(i)からなる基体粒子(A)と、当該基体粒子(A)の表面を被覆する充電状態での保存特性を向上させる複合酸化物(ii)からなる被覆層(B)とからなる複合体粒子を正極活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を負極活物質として有する負極と、非水電解質とを備える。

【効果】充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態での保存特性が良いリチウム二次電池が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体粒子(A)と当該基体粒子(A)を被覆する被覆層(B)とからなる複合粒子を正極活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を負極活物質として有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記基体粒子(A)が、式 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ 〔但し、 $\text{M}^1$ はB、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.1 \leq b < 0.5$ 、 $0.05 \leq c < 0.4$ 、 $0 \leq d < 0.4$ 、 $0.15 \leq b+c+d < 0.7$ である。〕で表される複合酸化物(i)からなり、前記被覆層(B)が、式 $\text{Li}_e\text{Co}_{1-f}\text{M}^2_f\text{O}_2$ 〔但し、 $\text{M}^2$ はMn、B、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < e < 1.2$ 、 $0 \leq f < 0.5$ である。〕で表される複合酸化物(ii)からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記被覆層(B)が、式 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 〔但し、 $0 < x < 1.2$ である。〕で表される複合酸化物からなる請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記被覆層(B)の厚みが、 $2\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態で保存特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、高エネルギー密度型のリチウム二次電池の正極活物質として、高い放電電位を有するリチウムと遷移元素との複合酸化物が注目されている。

【0003】例えば、リチウムと遷移元素の複合酸化物として、 $\text{LiCoO}_2$ （コバルト酸リチウム）又は $\text{LiNiO}_2$ （ニッケル酸リチウム）を使用すれば、放電電圧が4V級の高エネルギー密度電池を得ることが可能である。 $\text{LiCoO}_2$ は、3.8～3.9V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )という特に高い放電電位を有することから、既に実用されている正極活物質である。

【0004】しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ は、コバルト原料が資源的に稀少で高価であるため、高価である。このため、比較的安価なニッケル原料を用いて作製することができ、 $\text{LiCoO}_2$ の放電電位に近い3.6V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )程度の放電電位を有する $\text{LiNiO}_2$

が見直されつつある。

【0005】しかしながら、 $\text{LiNiO}_2$ には、充放電時のリチウムイオンの脱離・挿入に伴い結晶構造が崩壊し易いことに起因して、充放電を繰り返すと短サイクル裡に放電容量が減少するという問題がある。

【0006】 $\text{LiNiO}_2$ が有する上記の問題を解決するべく、最近、式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Ni}_{1-(y+z)}\text{O}_2$ 〔但し、 $0.9 < x \leq 1.2$ 、 $0.9 < x \leq 1.2$ 、 $0.0 < y < 0.5$ 、 $0.0 \leq z < 0.5$ 、 $0 < y+z \leq 0.5$ である。〕で表される複合酸化物を正極活物質として使用することが提案されている（特開平8-37007号公報参照）。 $\text{LiNiO}_2$ 中のニッケル原子の一部をコバルト原子及びマンガン原子で置換することにより、充放電サイクル特性の向上を企図したものである。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討した結果、この複合酸化物を正極活物質として使用した電池には、充電状態で保存すると、放電容量が大きく低下するという問題があることが分かった。これは、保存中に、電解液が正極活物質中のニッケルの触媒作用により正極の表面で分解するためと考えられる。

【0008】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態での保存特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、基体粒子(A)と当該基体粒子(A)の表面を被覆する被覆層(B)とからなる複合粒子を正極活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を負極活物質として有する負極と、非水電解質とを備え、前記基体粒子(A)が、式 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ 〔但し、 $\text{M}^1$ はB、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.1 \leq b < 0.5$ 、 $0.05 \leq c < 0.4$ 、 $0 \leq d < 0.4$ 、 $0.15 \leq b+c+d < 0.7$ である。〕で表される複合酸化物(i)からなり、前記被覆層(B)が、式 $\text{Li}_e\text{Co}_{1-f}\text{M}^2_f\text{O}_2$ 〔但し、 $\text{M}^2$ はMn、B、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < e < 1.2$ 、 $0 \leq f < 0.5$ である。〕で表される複合酸化物(ii)からなる。

【0010】被覆層(B)としては、式 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 〔但し、 $0 < x < 1.2$ である。〕で表される複合酸化物からなる被覆層が、充電保存特性を向上させる上で最も好ましい。

【0011】被覆層(B)の厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。被覆層(B)の厚みが $2\mu\text{m}$ を越えると、充放電

サイクル特性が低下する。

【0012】本発明電池における負極は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を有する。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料；リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、リチウム－鉛合金、リチウム－タリウム合金、リチウム－鉛合金、リチウム－ビスマス合金等のリチウム合金；及び錫、チタン、鉄、モリブデン、ニオブ、バナジウム及び亜鉛の一種又は二種以上を含む、金属酸化物及び金属硫化物が例示される。

【0013】本発明電池における非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状炭酸エステル、及び、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。また、非水電解質の溶質（電解質塩）としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiP}(\text{F}_2\text{O})_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ が例示される。液状の非水電解質に代えて、ゲル状非水電解質又は固体電解質を用いることも可能である。

【0014】本発明電池の正極は、特定の組成の複合酸化物(i)からなる基体粒子(A)と、当該基体粒子(A)の表面を被覆する別の組成の複合酸化物(ii)からなる被覆層(B)とからなる複合粒子を正極活物質として有する。基体粒子(A)により、良好な充放電サイクル特性が得られるとともに、被覆層(B)を基体粒子(A)の上に形成したことにより、良好な充電保存特性が得られる。良好な充放電サイクル特性が得られるのは、基体粒子(A)を構成する複合酸化物(i)が充放電サイクルにおいて安定な複合酸化物であるからである。また、良好な充電保存特性が得られるのは、被覆層(B)を構成するニッケルを含まない複合酸化物(ii)には、リチウム・ニッケル系複合酸化物の如く電解液の分解を促進する触媒作用が無いためと考えられる。

【0015】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1～6）下記の如く正極、負極及び非水電解液を作製し、これらを用いて扁平形のリチウム二次電池A1～A6（本発明電池）を作製した。正極と負極の容量比を1:1.1とした。セパレータにはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0017】〔正極の作製〕乳鉢中にて、 $\text{LiOH}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ と、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{Al}$ の原子比換算1.0:0.6:0.2:0.1:0.1で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、 $750^\circ\text{C}$ で20時間加熱処理して、式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表される複合酸化物(i)を得た。次いで、これらの複合酸化物(i)を、ジェットミルを用いて粉碎して、粒子のメジアン径（頻度曲線上の頻度50%における粒径）が約 $10\mu\text{m}$ の2種の基体粒子(A)用粉末を得た。

【0018】また、乳鉢中にて、 $\text{LiOH}$ と $\text{CoCO}_3$ とを、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比換算1.0:1.0（実施例1、4～6）又は $\text{LiOH}$ と $\text{CoCO}_3$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比換算1.0:0.9:0.1（実施例2）又は1.0:0.6:0.4（実施例3）で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、 $750^\circ\text{C}$ で20時間加熱処理して、式 $\text{LiCoO}_2$ （実施例1、4～6）、式 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （実施例2）又は式 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ （実施例3）で表される3種の複合酸化物(ii)を得た。次いで、これらの複合酸化物(ii)を、ジェットミルを用いて粉碎して、粒子のメジアン径が約 $0.1\mu\text{m}$ の3種の被覆層(B)用粉末を得た。

【0019】上記の基体粒子(A)用粉末と被覆層(B)用粉末とを、石川式らいかい乳鉢中で、モル比10:1（実施例1～3）、モル比10:0.5（実施例4）、モル比10:3（実施例5）又はモル比10:5（実施例6）で混合し、 $500^\circ\text{C}$ で2時間加熱処理した後、篩にて粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子を除去して、基体粒子(A)と当該基体粒子(A)を被覆する被覆層(B)とからなる複合粒子からなる正極活物質粉末を得た。これらの正極活物質粉末のメジアン径及び被覆層の厚みを、樹脂に封入した粒子を研磨して断面を得、この断面について、走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）及び電子プローブ微小分析法（EPMA；Electron Probe Microanalyser）を用いて求めた。5個の粒子について、各粒子の断面の任意に選んだ3点での被覆層の厚みを計測し、各粒子についてのそれら3箇所の被覆層の厚みの平均値 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 、 $t_4$ 、 $t_5$ を算出し、これらの平均値 $t_1 \sim t_5$ の平均値 $t$ を算出して、これを被覆層の厚みとした。

【0020】上記の各正極活物質粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混練し、 $2\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で直径20mmの円盤状に加圧成型した後、 $250^\circ\text{C}$ で2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0021】〔負極の作製〕リチウム・アルミニウム合金の圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて、負極

を作製した。

【0022】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0023】(比較例1) 乳鉢中にて、 $\text{LiOH}$ と $\text{CoCO}_3$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比換算1.0:0.5:0.5で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、 $750^\circ\text{C}$ で20時間加熱処理して、式 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ で表される複合酸化物を得た。次いで、この複合酸化物を、ジェットミルを用いて粉砕して、粒子のメジアン径が約 $0.1\mu\text{m}$ の被覆層(B)用粉末を得た。正極の作製において、この被覆層(B)用粉末を、式 $\text{LiCoO}_2$ で表される複合酸化物(ii)からなる被覆層(B)用粉末に代えて、用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B1を作製した。

【0024】(比較例2) 正極の作製において、式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表される複合酸化物(i)からなる基体粒子(A)用粉末を、そのまま正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B2を作製した。

【0025】(比較例3) 乳鉢中にて、 $\text{LiOH}$ と $\text{Ni(OH)}_2$ とを、 $\text{Li}:\text{Ni}$ の原子比換算1.0:1.0で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、 $750^\circ\text{C}$ で20時間加熱処理して、式 $\text{LiNiO}_2$ で表される複合酸化物を得た。次いで、この複合酸化物を、ジェットミルを用いて粉砕して、粒子のメジアン径が約 $10\mu\text{m}$ の

基体粒子(A)用粉末を得た。正極の作製において、この基体粒子(A)用粉末を、式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ で表される複合酸化物(i)からなる基体粒子(A)用粉末に代えて、用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B3を作製した。

【0026】(比較例4) 正極の作製において、比較例3で作製した式 $\text{LiNiO}_2$ で表される複合酸化物からなる基体粒子(A)用粉末を、そのまま正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B4を作製した。

【0027】(各電池の充放電サイクル特性及び充電保存特性) 各電池について、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.25Vまで充電した後、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。充放電サイクル特性は、放電容量が1サイクル目の放電容量の90%未満になる充放電サイクル(回)で評価した。また、各電池を、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.25Vまで充電し、 $60^\circ\text{C}$ で10日間保存した後、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.75Vまで放電して、各電池の充電保存特性を調べた。充電保存特性は、保存しない場合の放電容量に対する保存した場合の放電容量の比率、すなわち容量残存率(%)で評価した。結果を表1に示す。表1には、各電池に使用した正極活物質の基体粒子及び被覆層の組成並びに被覆層の厚みも示してある。

【0028】

【表1】

電池	複合酸化物(i)の組成 (原子比)					複合酸化物(ii)の組成 (原子比)			被覆層の厚み ( $\mu\text{m}$ )	充放電サイクル (回)	容量残存率 (%)
	Li	Ni	Co	Mn	Al	Li	Co	Mn			
A1	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	0.6	210	95.2
A2	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	0.9	0.1	0.5	205	91.2
A3	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	0.6	0.4	0.6	201	90.3
A4	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	0.1	207	94.8
A5	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	1.9	199	95.1
A6	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	1.0	—	2.5	184	95.8
B1	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	0.5	0.5	0.5	172	90.8
B2	1.0	0.6	0.2	0.1	0.1	被覆せず			—	191	85.5
B3	1.0	1.0	—			1.0	1.0	—	0.6	15	95.0
B4	1.0	1.0	—			被覆せず			—	12	86.0

【0029】本発明電池A1と比較電池B3の比較から、基体粒子として、 $\text{LiNiO}_2$ に代えてニッケル原子の一部をコバルト原子などの他の元素で置換することにより充放電サイクル特性が向上することが分かる。本発明電池A1と比較電池B2の比較から、基体粒子(A)の表面を被覆層(B)で被覆することにより、充

電保存特性が大きく向上することが分かる。本発明電池A1～A6と比較電池B1の比較から、被覆層を形成する複合酸化物中のコバルト原子の50%以上をマンガン原子で置換すると、充放電サイクル特性が低下することが分かる。これは、置換量が多くなり過ぎると、 $\text{LiCoO}_2$ の結晶構造が大きく変化して構造安定性が低下し

てしまうためと推察される。本発明電池A1、A4～A6と本発明電池A2、A3の比較から、充電保存特性を向上させる上で、被覆層(B)を形成する複合酸化物(ii)としては、 $\text{LiCoO}_2$ が最も好ましいことが分かる。本発明電池A1、A4、A5と本発明電池A6の比較から、被覆層(B)の厚みが $2\mu\text{m}$ を越えると充放電サイクル特性が低下するので、被覆層(B)の厚みは $2\mu\text{m}$ 以下が好ましいことが分かる。

【0030】(実施例7～16)乳鉢中にて、 $\text{LiOH}$ と $\text{CoCO}_3$ と元素M(MはB、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga又はW)の酸化物又は水酸化物とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{M}$ の原子比換算1:0:0.9:0.1で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、 $750^\circ\text{C}$ で20時間加熱処理して、式 $\text{LiCo}_{0.9}\text{M}_{0.1}$

$\text{O}_2$ で表される複合酸化物(ii)を得た。次いで、これらの複合酸化物(ii)を、ジェットミルを用いて粉碎して、粒子のメジアン径が約 $0.1\mu\text{m}$ の10種の被覆層(B)用粉末を得た。正極の作製において、これらの各被覆層(B)用粉末を、式 $\text{LiCoO}_2$ 表される複合酸化物(ii)からなる被覆層(B)用粉末に代えて、用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A7～A16を作製した。

【0031】次いで、これらの各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験及び充電保存特性試験を行い、各電池の充放電サイクル特性及び充電保存特性を調べた。結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

電池	複合酸化物(ii)の組成(原子比)			M原料	充放電サイクル(回)	容量残存率(%)
	Li	Co	M			
A7	1.0	0.9	0.1	$\text{B}_2\text{O}_3$	203	90.5
A8	1.0	0.9	0.1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	200	91.3
A9	1.0	0.9	0.1	$\text{SiO}$	201	90.2
A10	1.0	0.9	0.1	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	197	90.7
A11	1.0	0.9	0.1	$\text{V}_2\text{O}_5$	205	90.7
A12	1.0	0.9	0.1	$\text{CrO}_3$	200	91.0
A13	1.0	0.9	0.1	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	196	91.7
A14	1.0	0.9	0.1	$\text{ZnO}$	199	90.1
A15	1.0	0.9	0.1	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	197	91.9
A16	1.0	0.9	0.1	$\text{WO}_2$	203	90.5

【0033】表2より、被覆層(B)を構成する複合酸化物(ii)中のコバルト原子の置換元素として、Mn以外に、B、Al、Si、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga及びWを使用することが可能なことが分かる。これらの置換元素についても、被覆層を形成する複合酸化物中のコバルト原子の50%以上を他の元素で置換すると、充放電サイクル特性が低下することを、別途確認した。

【0034】上記の実施例では、正極活物質を作製する際の原料として、酸化物又は水酸化物を使用した。が、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 等の硝酸塩、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NiCO}_3$ 、 $\text{CoCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{CuCO}_3$ 、 $\text{ZnCO}_3$ 等の炭酸塩、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、Ga

$_2(\text{SO}_4)_3$ 等の硫酸塩、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等の酢酸塩、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ 等のシュウ酸塩などを用いてもよい。

【0035】また、上記の実施例では、混合により基体粒子(A)を被覆層(B)で被覆したが、CVD(Chemical Vapor Deposition)による堆積法、焼成による析出法、化学反応による沈殿法などを用いてもよい。

【0036】

【発明の効果】充放電サイクル特性が良く、しかも充電状態での保存特性が良いリチウム二次電池が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**